

离子色谱技术在电子电气卤素检测的应用

SHINE 盛瀚

— 离子色谱方案专家 —

青岛盛瀚色谱技术有限公司

Qingdao ShengHan Chromatograph Technology Co.,LTD

宁鹏 产品经理

ningpeng@qdsrd.com

- 离子色谱法：利用色谱技术测定 **离子态物质** 的方法。



在**水溶液**中电离，具有“+”或“-”**电荷**的元素

- 检测物质特点：**可水溶**、**可电离**

阴离子：F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等；

阳离子：Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等；

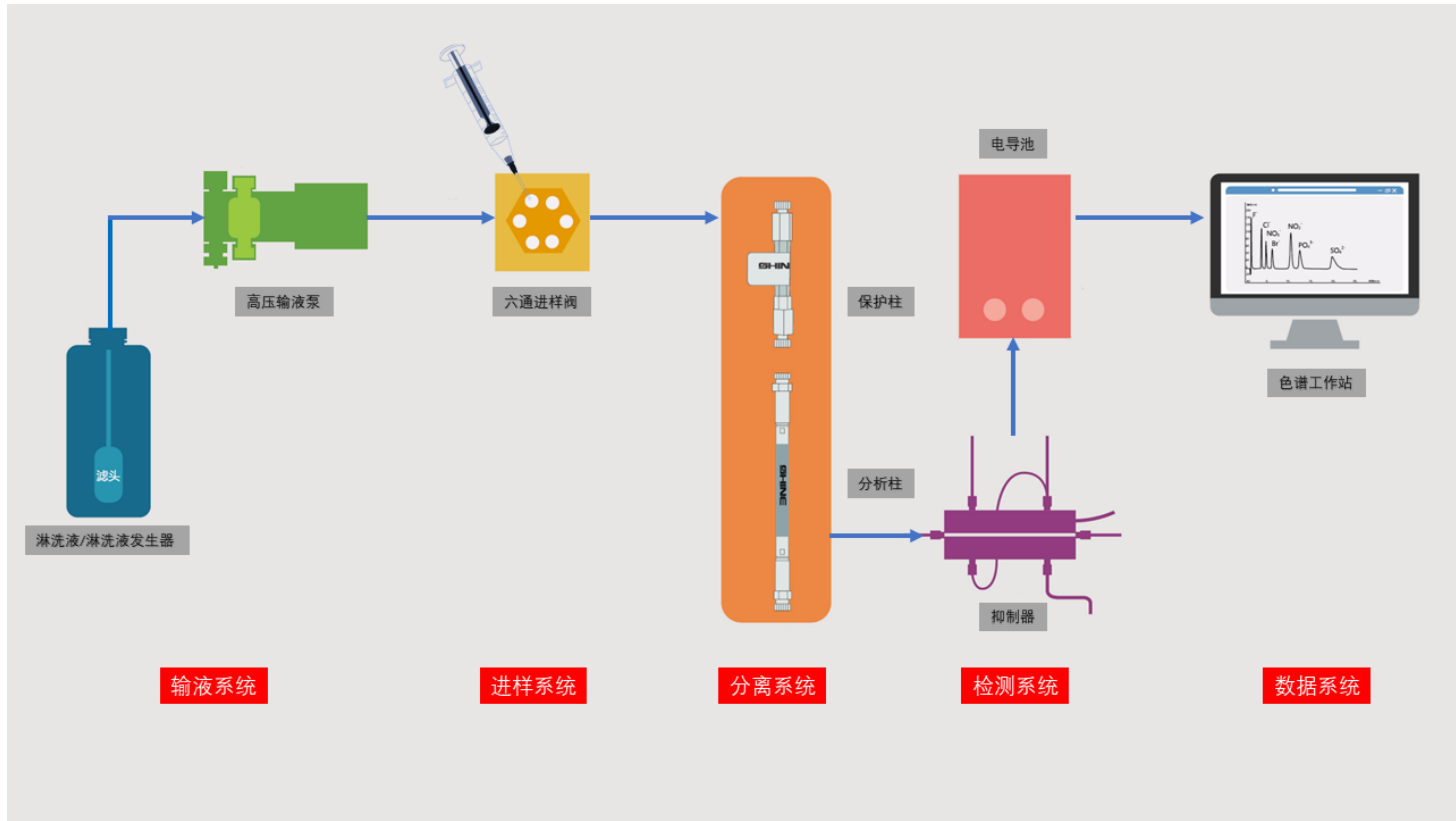
有机化合物：有机酸、有机碱等；

其他：糖、醛、醇、脂肪胺。

- 可单独测定某种离子（通常同时分析多种离子）；
- 快速、方便，30min内可以完成常规的7种阴离子或5种阳离子；
- 不同价态和形态的离子（ NO_2^- & NO_3^- ， Cr^{3+} & Cr^{6+} etc.）；
- 灵敏度高，分析浓度为 $\mu\text{g/L}$ ~ mg/L ，最低可达 10^{-12}g/L ；
- 智能操作，不同人员均可得到良好的数据重现性。

领域	样品	应用
环境/污染	雨水/河水/大气/污水	雨水中离子
城市用水	自来水/水源	自来水中消毒副产物
物学品	设备提取物/聚合物	环氧类粘合剂中的阴离子
电子/半导体	高纯水/晶片冲洗水	高纯水中的离子型杂质
金属/钢材	表面处理液/镀槽/冷却水	电镀槽中的抗坏血酸
农业	肥料/土壤/植物等	土壤中离子
医学	血液/尿	尿中草酸/透析液离子
化妆品	化妆品/清洁剂/洗发液	化妆品液体中的阴离子
制药	化学/液体	化学品中的重金属
电力	冷却水/HPW	锅炉蒸汽中的杂质
食品/饮料	酒/饮料/糖果	饮料中有机酸
造纸/纸浆	纸浆液/处理水	纸张和液体中的离子

系统组成



认识卤素

The periodic table shows the following elements in the highlighted halogen group:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th

卤素
Halogen

卤素是指元素周期表中第VII主族元素：**氟 (F)**、**氯 (Cl)**、**溴 (Br)**、**碘 (I)**、**砹 (At)** 放射性元素)。

存在形式

卤素共有3种存在形式：共价化合物、离子化合物、单质。

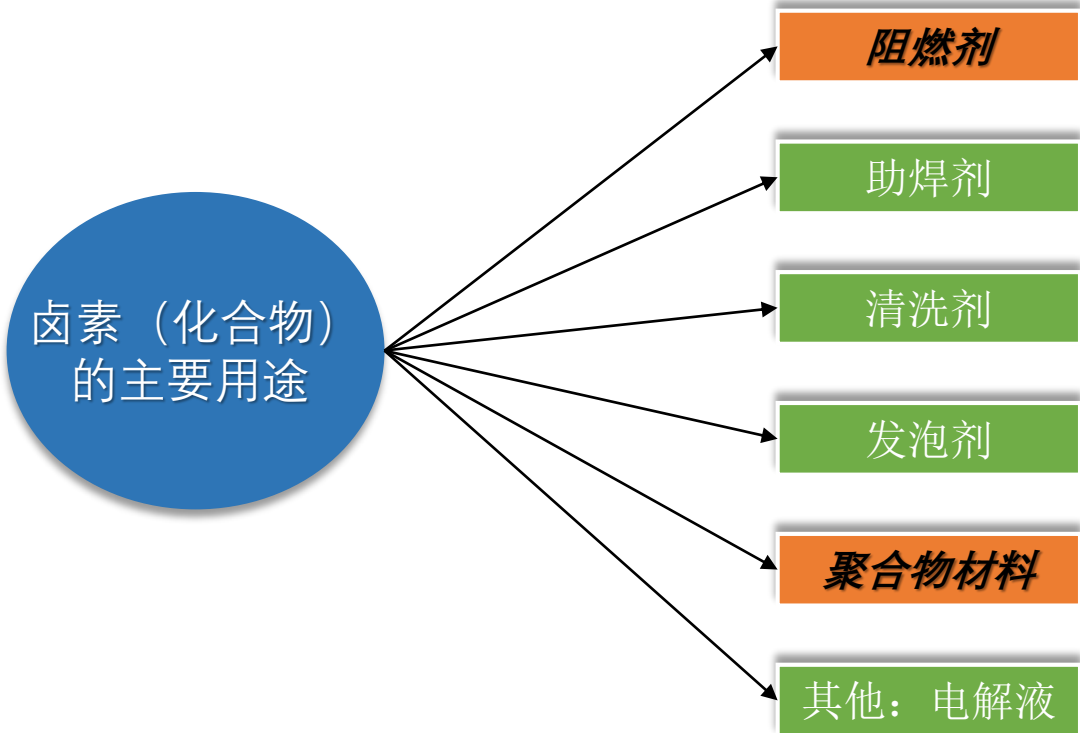
- 共价化合物： $\text{OH}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\overset{\text{Br}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH}$ 其它如： CCl_4 、PBDE（多溴联苯醚）、PBB（多溴联苯）
- 离子化合物： $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}=\text{Na}^++\text{Cl}^-$ ；其它如： KI 、 NaBr
- 单质： F_2 （气体）、 Cl_2 （气体）、 Br_2 （液体）、 I_2 （固体）

总卤素：指这三种形式的卤素的总和。

主要来源

- 卤素在电子产品中有广泛的应用，其中F、Cl、Br的应用最为广泛.
- 卤素主要存在于PCB板、塑料、油漆油墨、颜料之中。
- 目前应用于产品中的卤素化合物主要为阻燃剂：氯系、溴系阻燃剂；用于做冷冻剂、隔热材料的臭氧破坏物质
ODS（CFCs【氢氯烃】、HCFCs【氢氟氯烃】和HFCs【氢氟烃】）等。

典型应用



阻燃剂

阻燃剂是一种能**阻止燃烧**、**减低燃烧速度**或**提高着火点**的一种物质。最常用的和最重要的是阻燃剂是磷、**溴**、**氯**、锑和铝的化合物，用于电子电器中的聚合物塑料部分，以增加其安全性。

类型	有机卤素	有机磷系	无机系
代表产品	氟系、溴系等 (PBB、PBDE、TBBPA、五溴甲苯、六溴环十二烷、有机溴化铍盐、四溴双酚A等)	磷酸酯、含卤磷酸酯	氢氧化铝、氧化锑、无机磷化物、硼酸锌等
阻燃机理	抑制链反应	覆盖作用、抑制链作用	吸热作用、覆盖作用、不燃气体的窒息作用
毒性	放出有毒、腐蚀性气体	低毒、低腐蚀	低毒、低腐蚀
价格	价格适中	价格适中	较低
主要缺点	燃烧烟雾大，放出有毒、腐蚀性气体，燃烧多熔融	挥发性大，抗水性差，阻燃性不足	添加量大，填充量高，影响材料物理机械性能

聚氯乙烯 Polyvinyl Chloride (PVC)

- 含有卤素的PVC聚合物大量应用于电子电器中的**电线电缆**以及**外壳**。
- 聚氯乙烯是一种用途非常广泛的塑料，由于价钱便宜，工艺成熟，是目前市场上最为普遍的塑料之一。
- 但由于聚氯乙烯塑料生产的原料中含有下列有害物质。
 - **氯乙烯**是致癌物质，可能损害成长中胎儿的生成；
 - 大量广泛使用**铅或镉**系列的稳定剂；
 - 会使用对儿童生长发育有影响的**邻苯二甲酸酯类**增塑剂。
- **塑料王**：聚四氟乙烯



处置不当

非法抛弃

土壤
空气
水质
污染



健康问题



目前许多地方处理电子垃圾的方式主要是**燃烧**和**填埋**。

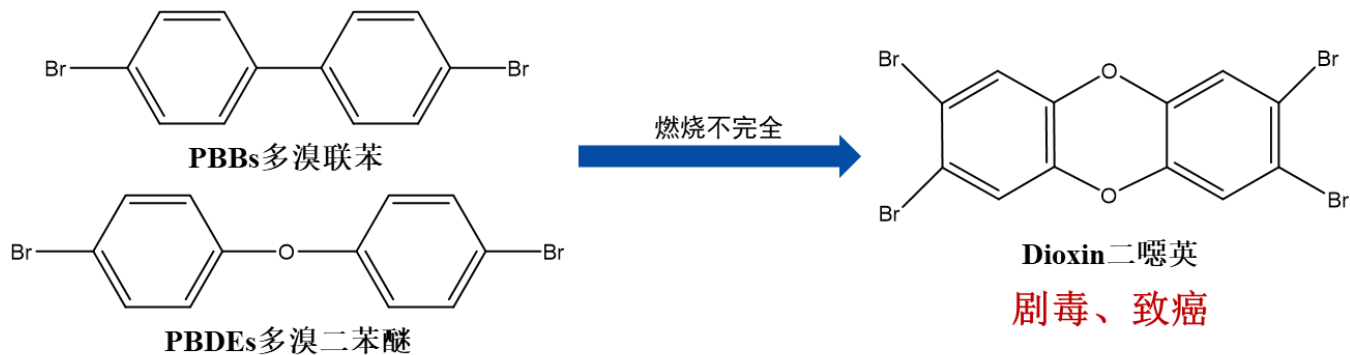
含卤化合物燃烧不当 ($<1000^{\circ}\text{C}$) 可能产生有毒的二噁英 (Dioxin) 或呋喃 (Furan) 。

导致免疫系统毒性

影响内分泌系统

影响生殖毒性

致癌及其他影响



- 一类剧毒物质，。
- 一级致癌物质，致癌性判定：动物和人皆为不肯定性反应。其毒性相当于人们熟知的剧毒物质氰化物的130倍、砒霜的900倍

特别提醒!!!

这些负面影响（有毒有害）主要是由于部分含卤的化合物引起（或燃烧后），而非卤素元素本身！



NaCl（氯化钠）

“无卤化”

- 无卤，涉及电子产品中卤元素含量的规定，电子产品中卤族元素含量符合相关规定的电子产品称为无卤产品（各国和各个地区规定的标准含量略有不同）。
- 无卤的定义（最大限值）：
 - 印制板材料的标准：EN（European Norm）61249-2-21:2003
 - IEC（International Electrotechnical Commission）61249-2-21:2003
 - 氯Cl：≤900ppm；溴Br：≤900ppm；总卤素（Br+Cl）：≤1500ppm
- 注意：标准中只是定义了有卤线路板基材和“无卤”线路板基材的区别，并无限制的意思。

卤化物及限值情况

世界各国政府及非政府组织陆续开始推动禁用卤素。目前主要有4个主要的约定：

- **欧盟RoHS指令**：要求对于产品中所有均质物质，按照物质的重量百分比，**多溴二苯醚和多溴联苯不得超过0.1%**。
- 《关于消耗臭氧层的**蒙特利尔议定书**》：限制使用五种**氟氯烷碳化合物**和**3种哈龙(Halons)**。
- 《关于持久性有机污染物的**斯德哥尔摩公约**》：限制使用有机氯农药、六氯苯(HCB)、多氯联苯(PCBs)、多氯二苯并对二恶英(PCDDs)、多氯二苯并呋喃(PCDFs)。
- IEC 61249-2-21：2003（国际电工委员会标准）：对无卤的定义为（最大限制）：**氯 $\leq 900\text{ppm}$ ；溴： $\leq 900\text{ppm}$ ；总卤素（Br + Cl）： $\leq 1500\text{ppm}$ 。**

RoHS 2.0 《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》

生效日期

各成员国应在2016年12月31日前采纳本指令，并将其转化为本国法规。并从2019年7月22日起正式实施。

检测物质	检测方法	限量
铅 Pb	IEC 62321-5:2013	0.1% (1000ppm)
汞 Hg	IEC 62321-4:2017	0.1% (1000ppm)
镉 Cd	IEC 62321-5:2013	0.01% (100ppm)
铬 Cr (VI)	IEC 62321-7-1:2015 金属有色或无色镀层材料 IEC 62321-7-2:2017 非金属聚合物材料	0.1% (1000ppm)
PBB、PBDE	IEC 62321-6:2015	0.1% (1000ppm)
DEHP邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 BBP邻苯二甲酸甲苯基丁酯 DBP邻苯二甲酸二丁基酯 DIBP邻苯二甲酸二异丁酯	IEC 62321-8:2017	0.1% (1000ppm)



欧盟《化学品的注册、评估、授权和限制》（Reach指令）已经公布的高关注物质SVHC候选清单中有4种含有卤素（其中3种为阻燃剂）。

- ◆ 氯化钴 干燥剂、电镀、橡胶助剂
- ◆ 六溴环十二烷及其非对映异构体 阻燃剂
- ◆ C10-13短链氯化石蜡 塑料增塑剂、阻燃剂、涂料、涂层
- ◆ 磷酸三(2-氯乙基)酯 阻燃剂，阻燃性增塑剂

“中国RoHS法规”

中国自2002年下半年起，信息产业部联合发展改革委等7个国务院部门开始制定《电子信息产品污染控制管理办法》。2006年2月28日，《管理办法》以联合部长令形式颁布。被称为“**中国RoHS法规**”。

电子信息产品污染控制管理办法

(信息产业部第 39 号令)

《电子信息产品污染控制管理办法》现予公布，自 2007 年 3 月 1 日起施行。

信息产业部部长	: 王旭东
国家发展和改革委员会主任	: 马 凯
商务部部长	: 薄熙来
海关总署署长	: 牟新生
国家工商行政管理总局局长	: 王众孚
国家质量监督检验检疫总局局长	: 李长江
国家环境保护总局局长	: 周生贤

二 00 六年二月二十八日

发展趋势

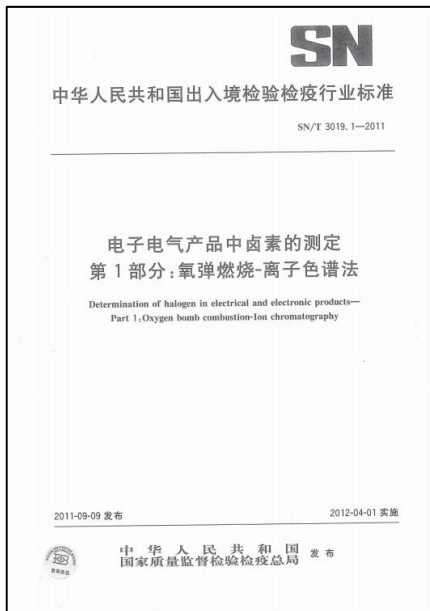
- ✓ 卤系阻燃剂将会继续使用，但产品结构会有所调整，但随着人们对环保的重视，开发无卤系阻燃剂将成为阻燃剂发展趋势；
- ✓ 磷氮系的膨胀型阻燃剂及氨基阻燃剂将进一步得到发展和受人青睐；
- ✓ 无毒、抑烟的无卤无机阻燃剂，如改性的氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌等，特别是可用于较高温度的氢氧化镁，将进一步得到开发。

GB 26572-2011 电子电气产品限用物质的限量要求



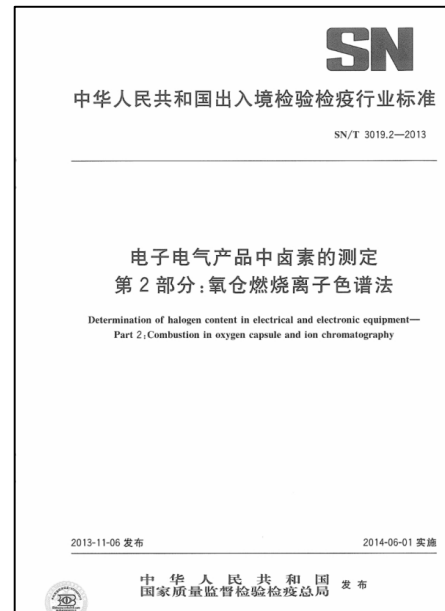
限量要求

构成电子电气产品的各均值材料中，**铅 (Pb)**、**汞 (Hg)**、**六价铬 (Cr⁶⁺)**、**多溴联苯 (PBBs)** 和 **多溴二联苯 (PEDEs)** 的含量不得超过0.1% (质量分数)，**镉**的含量不得超过0.01% (质量分数)。



- SN/T 3019.1-2011 电子电气产品中卤素的测定 第1部分：氧弹燃烧-离子色谱法

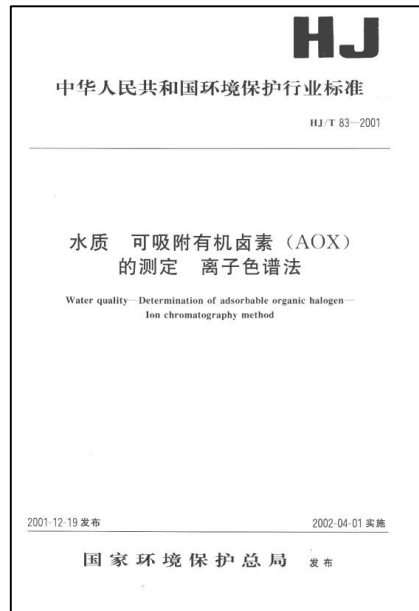
检测**氯、溴**，方法检出限：氯50mg/kg，溴50mg/kg



- SN/T 3019.2-2013 电子电气产品中卤素的测定 第2部分：氧仓燃烧-离子色谱法

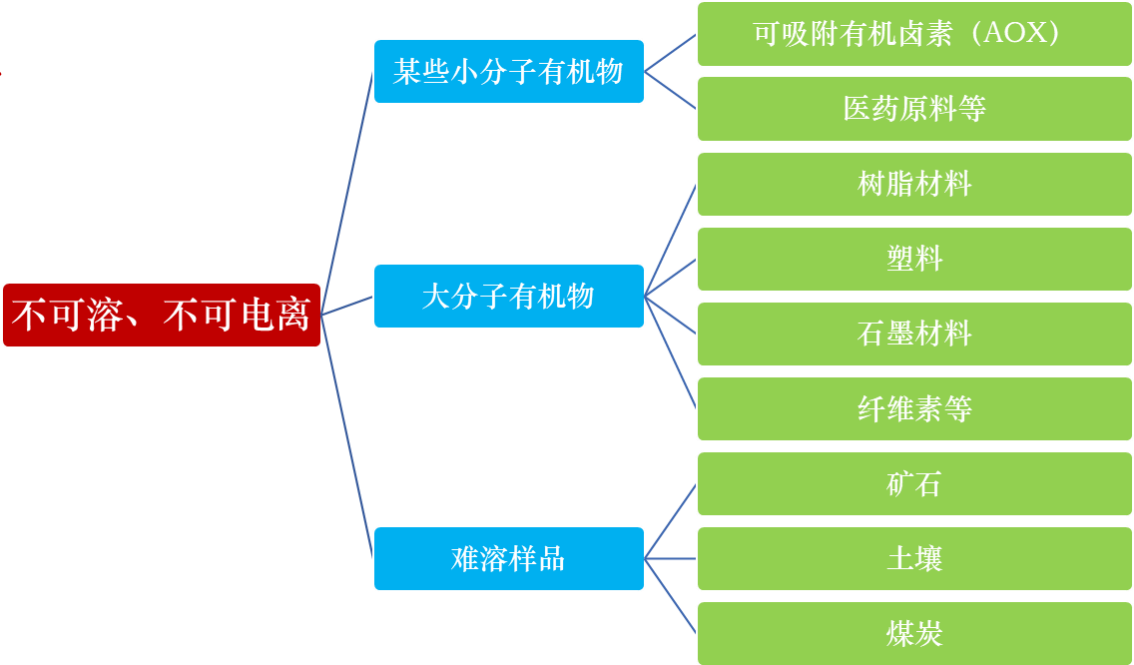
检测**氟、氯、溴、碘**

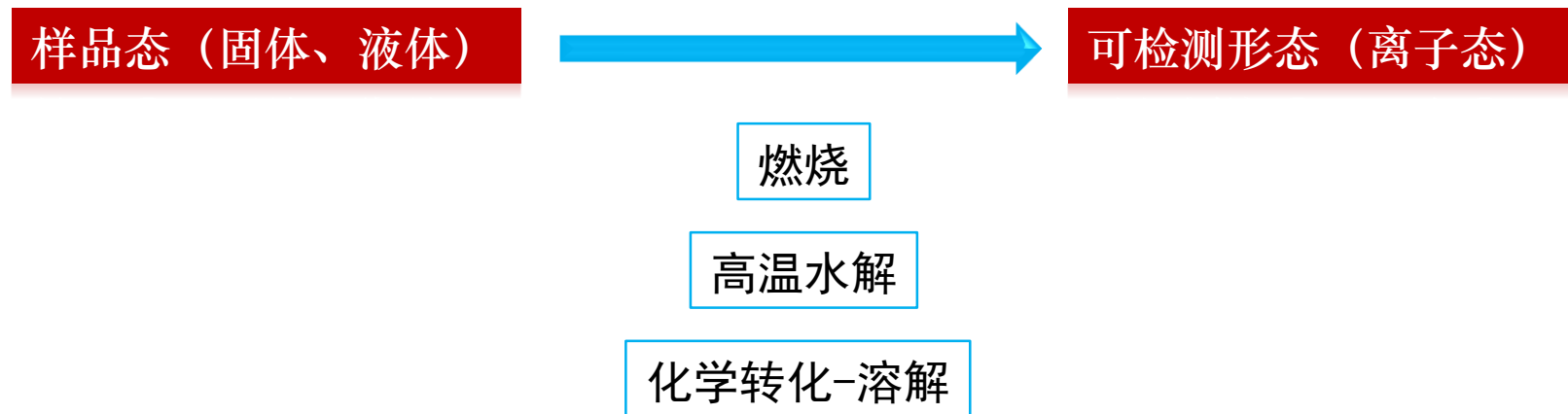
相关标准



电子电气样品特点

卤素和硫





1、氧弹/氧瓶燃烧

2、氧仓/管式炉燃烧

3、高温水裂解

1、氧弹/氧瓶燃烧

氧瓶燃烧

针对含有浓度比较高的待测离子。

- 氧瓶它的最大取样量一般不能超过50mg。氧气的量也少，所以如果取样量比较多的话，可能会燃烧不完全，影响检测

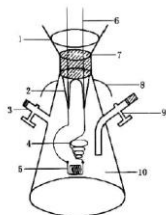
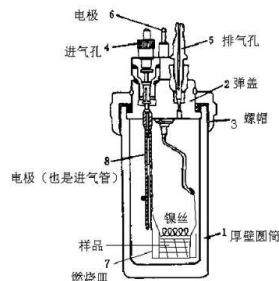


图 10-4-1 氧瓶燃烧结构图
1—玻璃电极;2—玻璃护衬;
3—气体出口;4—铅封盖;
5—不锈钢连接器;6—铅封;
7—聚四氟乙烯瓶盖;8—玻璃导线;
9—氧气入口;10—锥形瓶

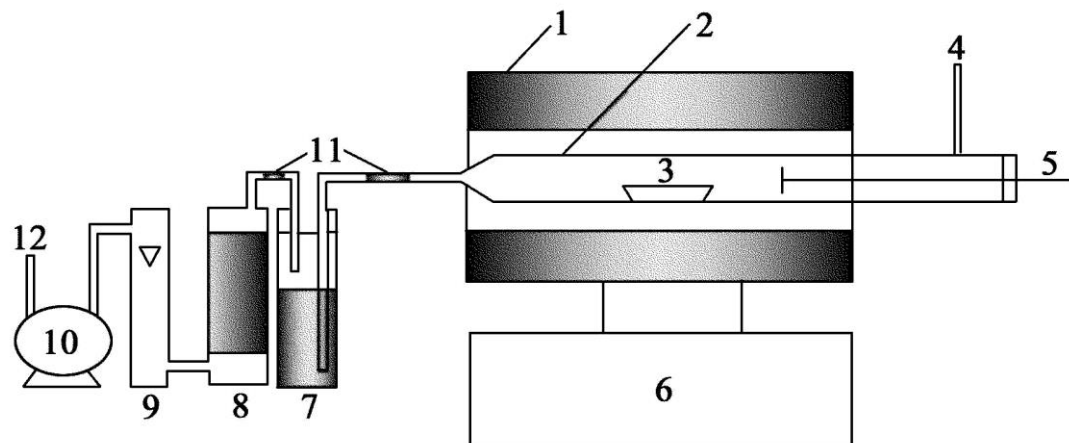
氧弹燃烧

针对含有浓度比较低的待测离子。

- 氧弹可容纳更多的氧气，即使取样量比较大也燃烧完全



2、氧仓/管式炉燃烧



3、高温水解

- 一个较成熟的方法，它具有高温热解与水蒸馏的特点；
- 主要是利用一些元素如卤素等的易挥发特性；
- 用高温将其从它们的盐类或其他化合物中以蒸气的形式释放出来；
- 然后将蒸气吸收在适当的吸收液中，从而达到待测组分的分离与富集的目的。

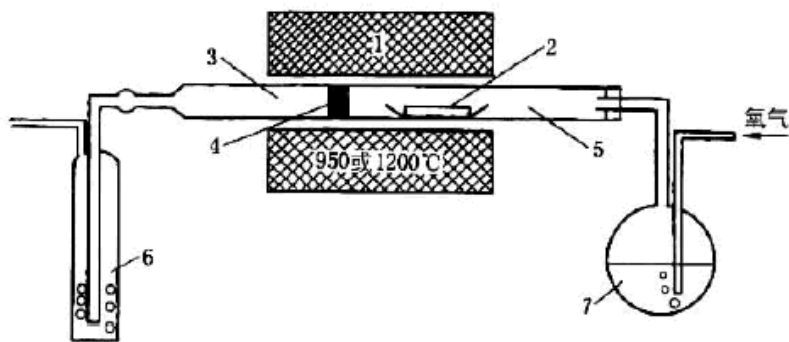


图 10-4-2 分解固体样品的高温水解装置
1—加热器；2—样品；3—石英棉；4—铂丝；5—石英管；
6—收集瓶(10~30 ml)；7—H₂O(60℃)

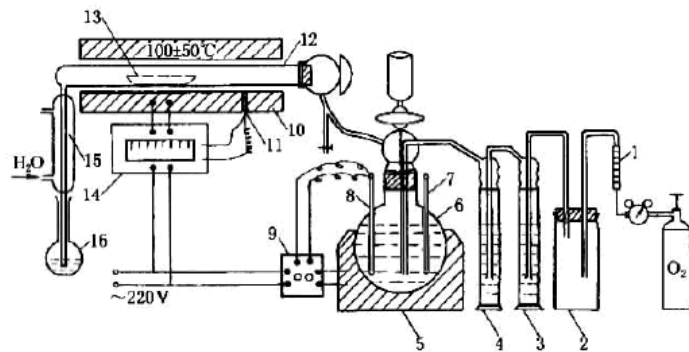
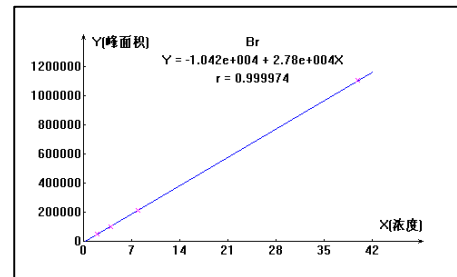
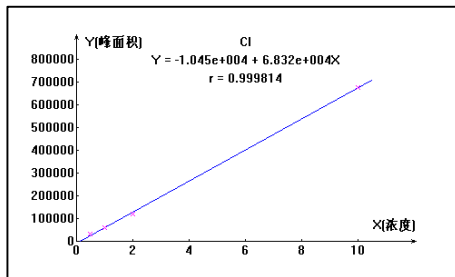
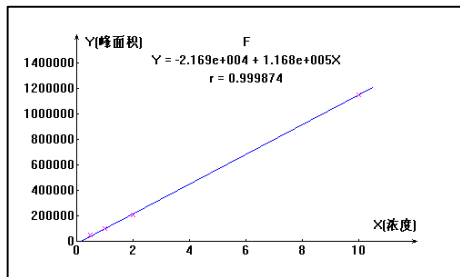


图 10-4-4 高温水解试验装置

- 1—气体流量计；2—气体缓冲瓶；3—洗气瓶 1；4—洗气瓶 2；
5—电热套；6—水蒸气发生器(1000 ml)；7—指示温度计；8—接点式温度计；
9—电子温度控制器；10—管式电炉；11—铂铑电偶；12—石英反应管；
13—石英舟；14—可控硅温度控制器；15—石英蛇型冷凝管；16—接收瓶

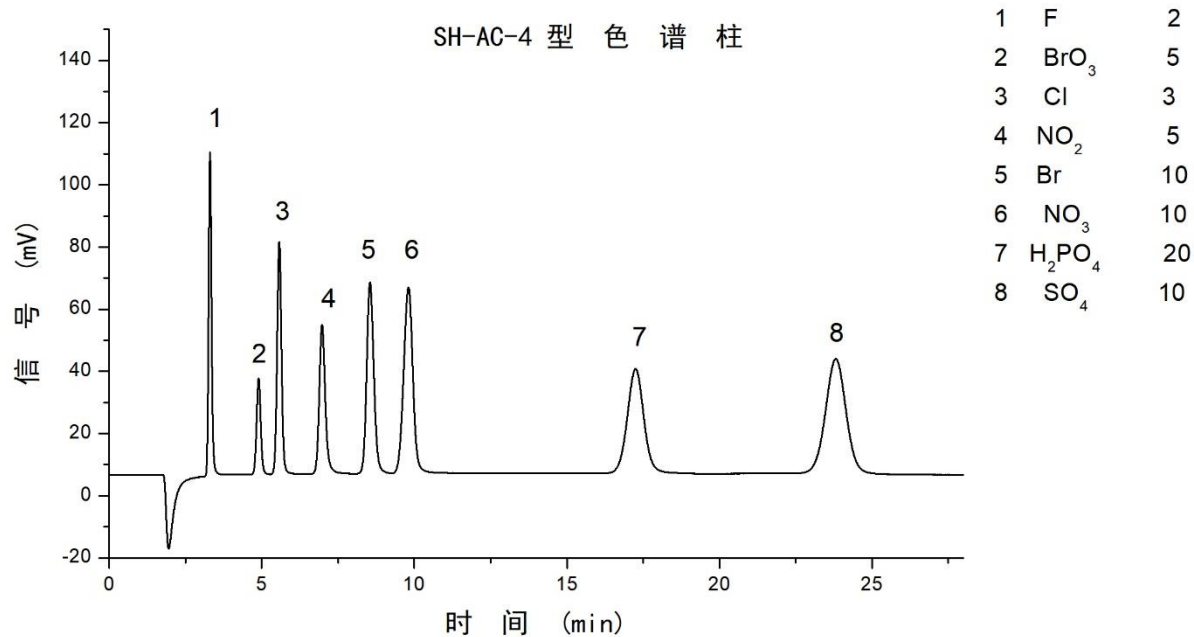
色谱条件

离子色谱系统	仪器名称	CIC-D120	定量环 (μL)	25
	色谱柱	SH-AC-4/SH-AC-9 (卤素专用柱)	抑制器	SHY-A-6
	淋洗液	2.4mmolNa ₂ CO ₃ +6.0NaHCO ₃	流速 (mL/min)	1.5
	柱温(°C)	35	池温(°C)	35

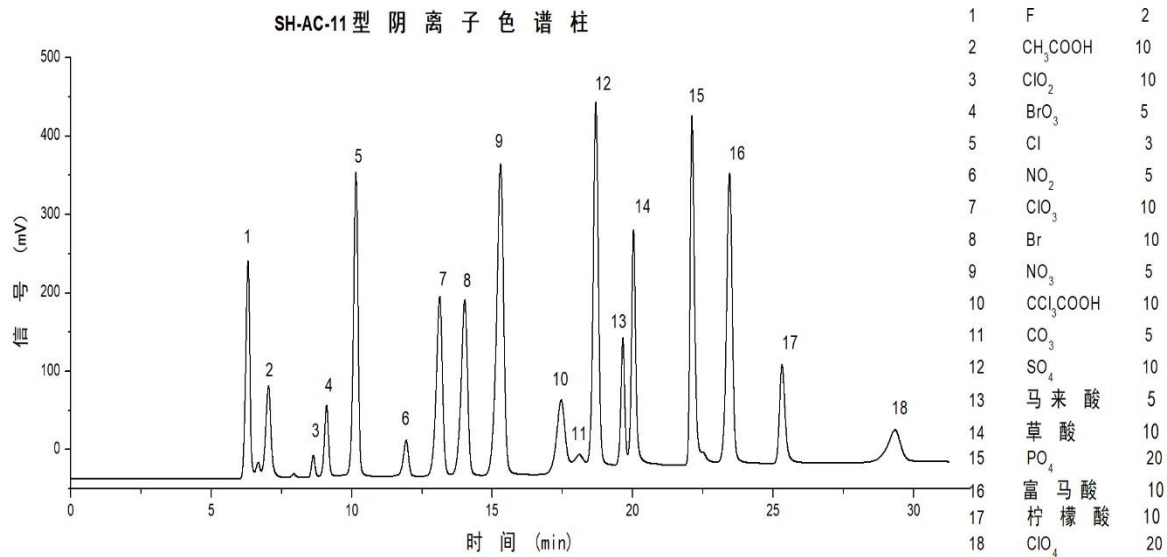


分离技术—色谱柱

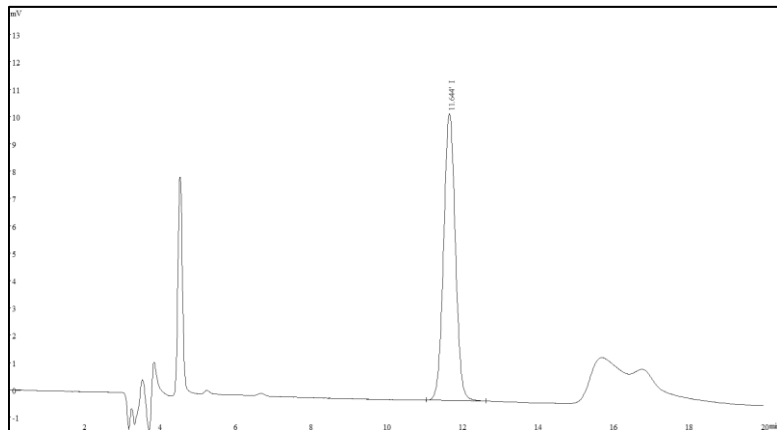
完美解决：水负峰和氟离子不能分离问题



氢氧根梯度洗脱

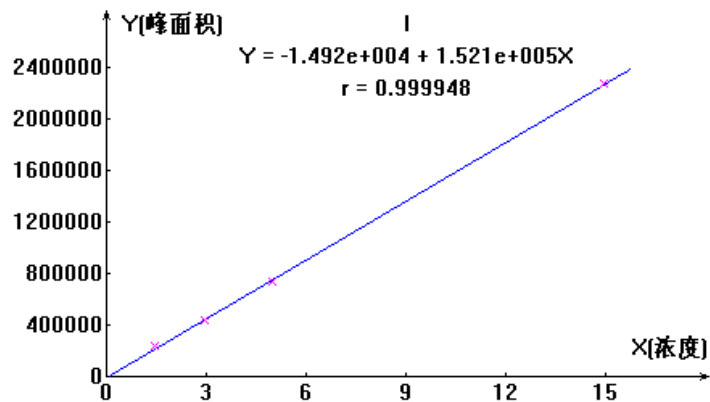


碘离子专用柱



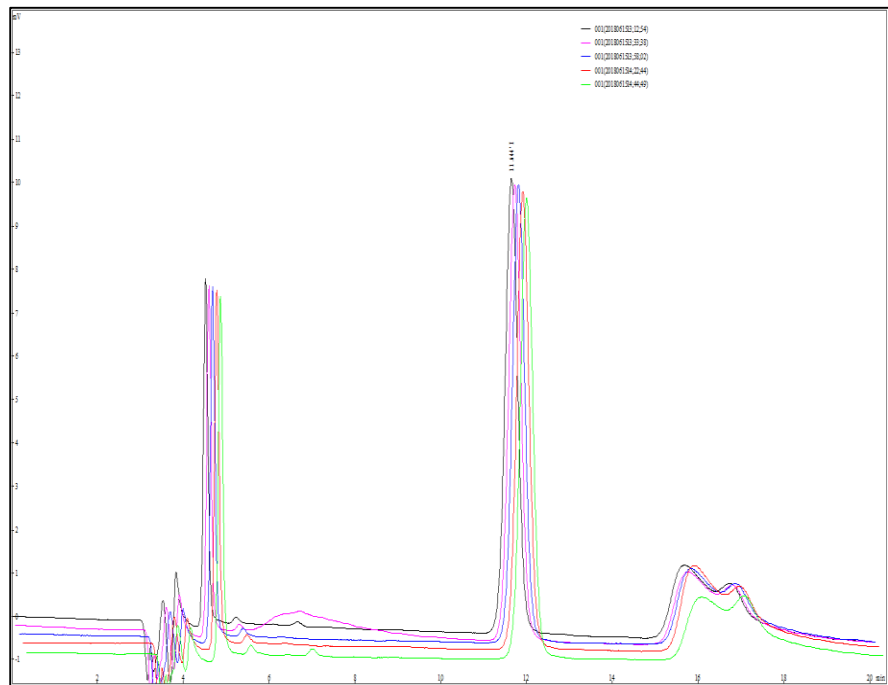
设备型号	CIC-D160
进样量	25 μ L
量程设置	2档
淋洗液流速	1.5mL/min
电导池温度	30 $^{\circ}$ C
柱温箱温度	35 $^{\circ}$ C
抑制器电流	75mA
淋洗液种类及浓度	6.0mM KOH (淋洗液发生器)
色谱柱型号	SH-AC-17

线性



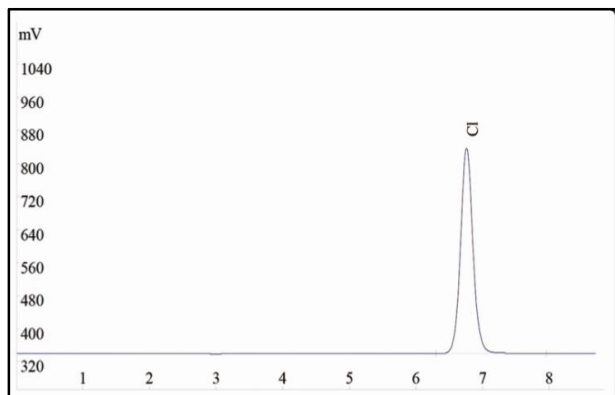
离子	线性范围/ppm	线性方程	相关系数	检出限 (3倍信噪比) /ppb
I	1.5-15.0	$Y = -1.492e+004 + 1.521e+005X$	0.999948	3.37

定性/定量重复性



序号	保留时间	峰面积
1	11.644	220842
2	11.635	221685
3	11.636	223265
4	11.649	222895
5	11.651	223858
6	11.643	225237
平均值	11.643	222963
标准偏差	0.007	1562
相对标准偏差%	0.06	0.7

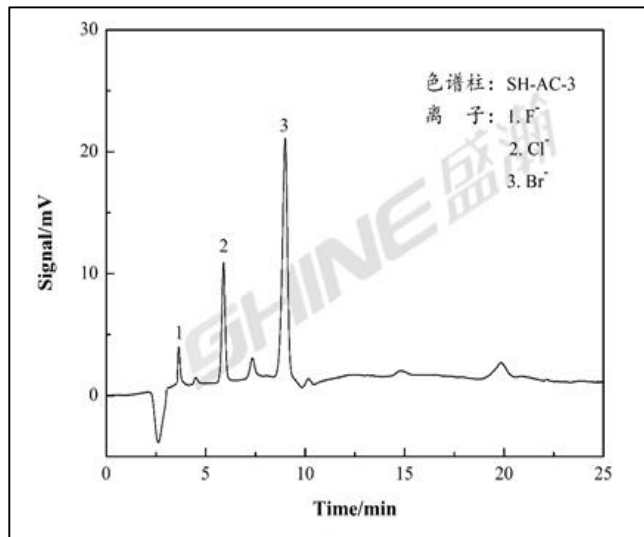
标准品（对氯苯氧乙酸）中氯含量：有机物标准品（Cl）经燃烧炉直接裂解吸收，测得样品回收率。



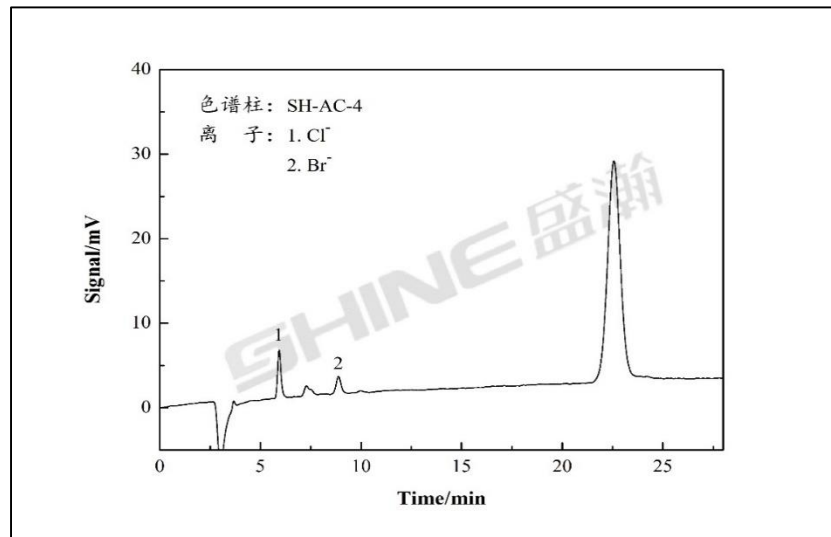
对氯苯氧乙酸燃烧后测试谱图

样品名	序号	样品量 (mg)	mg/kg	回收率
对氯苯氧乙酸(Cl)	1	19.7	193.5	102.2
	2	20	188.2	99.4
	3	19.4	193.1	102.0
	4	19.9	188.1	99.4
	5	17.6	190.8	100.7
	平均值		190.7	100.7
	标准偏差		2.6	
	RSD%		1.4	

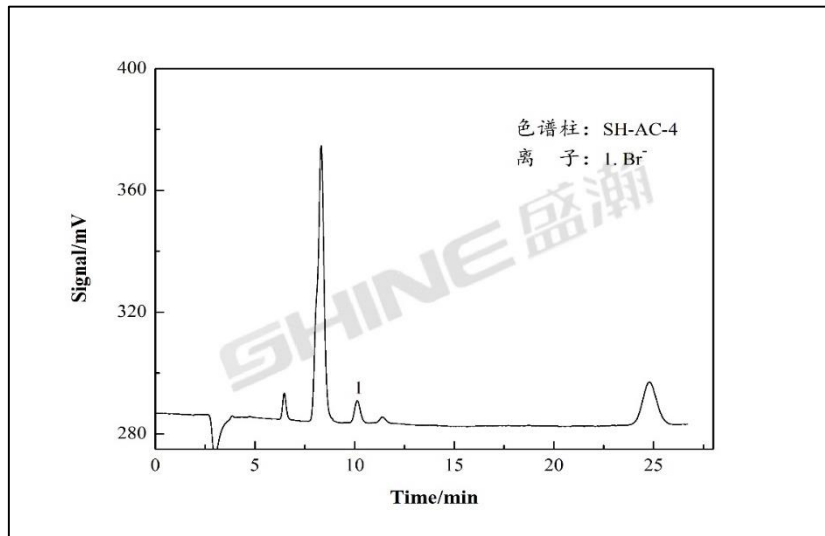
PCB板（印制电路板）中氟、氯、溴的检测



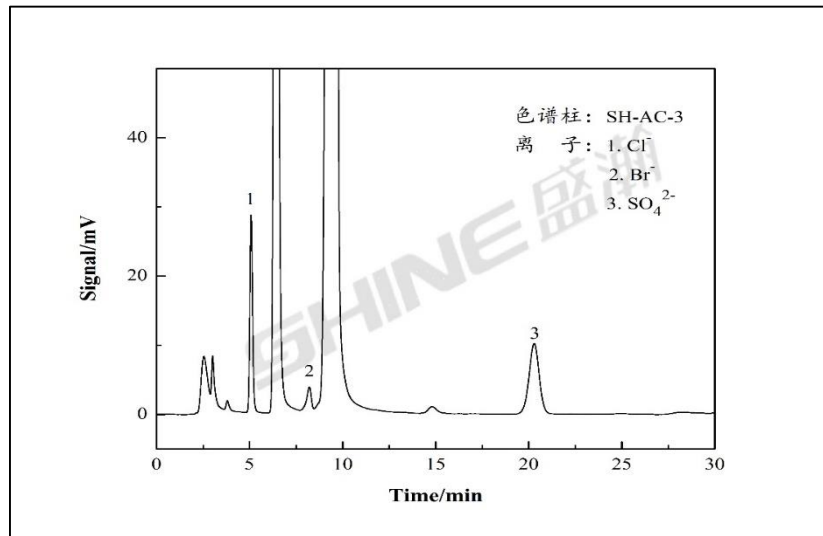
聚丙烯中氯、溴的检测

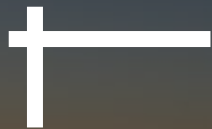


ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物) 中溴的检测



色母中氯、溴、硫酸根的检测





Q&A

